

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001873

International filing date: 02 February 2005 (02.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-265424
Filing date: 13 September 2004 (13.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

02. 2. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 9 月 1 3 日
Date of Application:

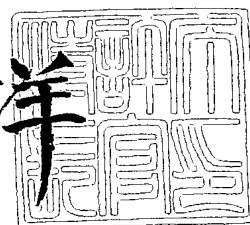
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 6 5 4 2 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 2 6 5 4 2 4]

出 願 人 株 式 会 社 ト ク ヤ マ
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 TKP0409131
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G02B005/23
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 百田 潤二
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 和泉 忍
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 高橋 直人
【特許出願人】
 【識別番号】 000003182
 【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ
 【代表者】 中原 茂明
 【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ 知的財産
 部 電話 03-3499-8946
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 27157
 【出願日】 平成16年 2月 3日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003584
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも一方の主表面の表層部が、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される光学基板と、360 nmの光線透過率が50%以上であり且つ320 nm以下の光線透過率が10%以下である厚さ0.1~100 μ mの紫外線吸収膜と、を有する積層体であって、前記光学基材のフォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される表層部の外側に前記紫外線吸収膜が配置されていることを特徴とする積層体。

【請求項 2】

前記紫外線吸収膜が、チタンを含有する無機酸化物を含むハードコート膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 3】

前記請求項 1 又は 2 に記載の積層体からなる光学物品。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の積層体を製造する方法であって、下記工程 I、II 及び III を含むことを特徴とする方法。

I：少なくとも一方の主表面の表層部が、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される光学基板を準備する工程、

II：無機系の紫外線吸収剤からなるコロイド粒子、又は無機系の紫外線吸収剤を成分として含むコロイド粒子を含有するハードコート液を準備する工程

III：前記光学基板のフォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される表層部の表面上に、直接又は必要に応じてプライマー層を形成した後に前記ハードコート液を塗布し、更にこれを硬化させることにより前記紫外線吸収膜を形成する工程

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の積層体を製造する方法であって、下記工程 I、II' 及び III' を含むことを特徴とする方法。

I：少なくとも一方の主表面の表層部が、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される光学基板を準備する工程、

II'：320 nm以下の波長の紫外線を選択的に吸収する紫外線吸収剤を含有し、透明な硬化体を与える重合性単量体成分を主成分とする硬化性組成物からなるコーティング剤を準備する工程

III'：前記光学基板のフォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される表層部の表面上に、直接又は必要に応じてプライマー層を形成した後に前記コーティング剤を塗布し、更にこれを硬化させることにより前記紫外線吸収膜を形成する工程

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載の積層体を製造する方法であって、下記工程 I 及び III' ' を含むことを特徴とする方法。

I：少なくとも一方の主表面の表層部が、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される光学基板を準備する工程、

III' '：前記光学基板のフォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される表層部の表面上に、直接又は必要に応じてプライマー層を形成した後に、320 nm以下の波長の紫外線を選択的に吸収する紫外線吸収剤を膜厚が1 μ mを超えないようにして蒸着することにより膜厚0.1~1 μ mの前記紫外線吸収膜を形成する工程

【書類名】明細書

【発明の名称】積層体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトクロミック眼鏡レンズ等のフォトクロミック性を有する光学物品として好適な積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

フォトクロミズムとは、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射をやめて暗所におくと元の色に戻る可逆作用のことであり、様々な用途に応用されている。

【0003】

例えば、眼鏡レンズの分野においてもフォトクロミズムが応用されており、上記のような性質を有する各種フォトクロミック化合物を添加することによりフォトクロミック性を付与したプラスチックレンズが得られている。フォトクロミック化合物としてはこのような用途に好適に使用できるフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、クロメン化合物等が見出されている。

【0004】

フォトクロミック性を有するプラスチックレンズの製法としては、(i)フォトクロミック性を有しないレンズの表面にフォトクロミック化合物を含浸させる方法（以下、含浸法という）；(ii)モノマーにフォトクロミック化合物を溶解させそれを重合させることにより直接フォトクロミックレンズを得る方法（以下、練り混み法という）；及び(iii)レンズ表面にフォトクロミック性を有するコーティング層を設ける方法（以下、コーティング法という）が提案されている。

【0005】

これら方法で製造されるフォトクロミックプラスチックレンズのフォトクロミック特性は、フォトクロミック化合物のマトリックスとなる樹脂、延いてはその原料モノマー組成物と密接に関係しており、その特性を向上させるためにこれまで多くの検討がなされている。例えば、フォトクロック特性を向上させるために、レンズ基材のガラス転移温度（ T_g ）を下げ、フォトクロ分子の運動を高分子中でも動きやすくする、又は高分子中の自由空間を広げてフォトクロ分子の動きをしやすくするという設計指針に基づいて、マトリックス樹脂原料モノマーとして特定の長鎖のアルキレングリコールジメタクリレートと3個以上のラジカル重合性基を有する多官能メタクリレートとを組み合わせたものを使用することにより、発色濃度や退色速度といったフォトクロミック特性が比較的良好なフォトクロミックレンズを得ることに成功している（特許文献1参照）。

【0006】

ところが、フォトクロミックプラスチックレンズにおいては、製法や用いるマトリックス樹脂の種類により程度の差はあるが、フォトクロミック化合物の光酸化による劣化に起因する耐久性の点に問題がある。例えば、上記特許文献1に示される方法においては、基材の T_g を下げて、フォトクロミック特性の含浸性を向上させているため、基材の柔軟性があまりにも高くなり、その結果酸素の透過性が高くなってしまい、フォトクロミック化合物が光酸化により劣化し易くなっている。このため、この方法で得られたフォトクロミックレンズを長期に渡って使用すると、発色前からレンズ基材が黄変着色したり、発色濃度が低下したりしてしまう。このようなフォトクロミック化合物の劣化は、基材となるプラスチックレンズを得るためのモノマー系やフォトクロミック材料を工夫することによりかなり防止することができるが（例えば特許文献2参照）、更に改善の余地がある。また、上記(iii)のコーティング法により作製したフォトクロミックレンズにおいては、フォトクロミック化合物を含むコーティング膜の厚みが数十ミクロンと薄いため、(i)または(ii)の製造法によって得られるレンズに比べて耐久性は更に低くなる傾向がある。

【0007】

フォトクロミックレンズの劣化を防止し、その耐久性向上させるための方法としては、フォトクロミックレンズの表面に紫外線安定剤または紫外線吸収剤を含有するハードコート層を設けることが提案されている（特許文献3参照）。

【0008】

【特許文献1】 米国特許第5739243号明細書

【特許文献2】 国際公開第01/05854号パンフレット

【特許文献3】 米国特許第6547390号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、既存のアルコキシシラン／シリカゾル系のハードコート液に公知の紫外線吸収剤を添加したコーティング剤を用いてハードコート層を形成した場合には、次のような問題があることが明らかとなった。即ち、(i)硬化時における紫外線吸収等の析出によりハードコート層が白濁し、レンズの品質が低下してしまう問題、(ii)白濁の程度が小さい場合においても長期間使用していると、ハードコート層内部から紫外線吸収剤がブリードアウトしてしまい、フォトクロミック化合物の劣化を防止する効果が徐々に低下し、十分な耐久性向上効果が得られないという問題、及び(iii)使用する紫外線吸収剤の種類によってはフォトクロミック化合物の励起に有効な波長の紫外線をも吸収してしまうため、レンズの発色濃度が低下するという問題があることが明らかとなった。上記紫外線吸収剤の析出の問題は、紫外線吸収剤等の添加量を少なくすれば改善されるが、光学特性の点で実用上問題の無いレベルのレンズを得ようとする場合には紫外線吸収剤の量をかなり少なくする必要があり、十分な耐久性向上硬化を得ることが困難である。

【0010】

そこで、本発明は、このような問題のない紫外線吸収膜を提供し、耐久性に優れたフォトクロミックレンズを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を行なった。その結果、無機酸化物成分としてチタンを含む無機酸化物を用いたハードコート液を使用した場合には紫外線吸収剤を特に添加しなくても耐久性向上効果が得られ、上記のような問題が起こらない紫外線吸収膜が得られる場合があるという知見を得るに至った。そして、該知見に基づき更に検討を行なった結果、(i)紫外線吸収膜の厚さを0.1～100 μ mとし、その光線透過特性を360nmの光線透過率が50%以上であり且つ320nm以下の光線透過率が10%以下に制御した場合には基材の発色濃度の低下を招くことなく、フォトクロミック化合物の酸化劣化を有効に防止できること、及び(ii)前記紫外線安定剤の析出やブリードアウトの問題はメタノール等の水溶性溶媒を多く含むハードコート液に紫外線吸収剤を添加した場合には特有の問題であり、例えば重合性単量体を主成分とするコート液に紫外線吸収剤を添加して紫外線吸収膜を形成した場合にはこのような問題は発生しないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、第一の本発明は、少なくとも一方の主表面の表層部が、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される光学基板と、360nmの光線透過率が50%以上であり且つ320nm以下の光線透過率が10%以下である厚さ0.1～100 μ mの紫外線吸収膜と、を有する積層体であって、前記光学基板のフォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される表層部の外側に前記紫外線吸収膜が配置されていることを特徴とする積層体である。

【0013】

また、第二の本発明は、前記本発明の積層体からなる光学物品である。

【0014】

さらに、本発明は、前記本発明の積層体の製造方法として、下記(1)～(3)の方法

をも提供する。

【0015】

(1) 下記工程 I、II 及び III を含むことを特徴とする方法：

I：少なくとも一方の主表面の表層部が、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される光学基板を準備する工程、

II：無機系の紫外線吸収剤からなるコロイド粒子、又は無機系の紫外線吸収剤を成分として含むコロイド粒子を含有するハードコート液を準備する工程

III：前記光学基板のフォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される表層部の表面上に、直接又は必要に応じてプライマー層を形成した後に前記ハードコート液を塗布し、更にこれを硬化させることにより前記紫外線吸収膜を形成する工程。

【0016】

(2) 下記工程 I、II' 及び III' を含むことを特徴とする方法：

I：少なくとも一方の主表面の表層部が、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される光学基板を準備する工程、

II'：320 nm 以下の波長の紫外線を選択的に吸収する紫外線吸収剤を含有し、透明な硬化体を与える重合性単量体成分を主成分とする硬化性組成物からなるコーティング剤を準備する工程

III'：前記光学基板のフォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される表層部の表面上に、直接又は必要に応じてプライマー層を形成した後に前記コーティング剤を塗布し、更にこれを硬化させることにより前記紫外線吸収膜を形成する工程。

【0017】

(3) 下記工程 I 及び III' を含むことを特徴とする方法：

I：少なくとも一方の主表面の表層部が、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される光学基板を準備する工程、

III'：前記光学基板のフォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される表層部の表面上に、直接又は必要に応じてプライマー層を形成した後に、320 nm 以下の波長の紫外線を選択的に吸収する紫外線吸収剤を膜厚が 1 μ m を超えないようにして蒸着することにより膜厚 0.1 ~ 1 μ m の前記紫外線吸収膜を形成する工程。

【発明の効果】

【0018】

本発明の積層体は、該積層体中に含まれるフォトクロミック化合物の光酸化による劣化が起こり難く、長期に渡って使用してもフォトクロミック性が低下し難いという優れた耐久性を有する。また、表面に紫外線吸収膜を有するにもかかわらず、光照射してフォトクロミック化合物を発色させたときの発色濃度が紫外線吸収膜を有しない場合と同等に高いという特徴を有する。したがって、本発明の積層体は、フォトクロミックプラスチックレンズ等のフォトクロミック光学物品として好適に使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の積層体は、少なくとも一方の主表面の表層部が、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される光学基板と、360 nm の光線透過率が 50 % 以上であり且つ 320 nm 以下の光線透過率が 10 % 以下である厚さ 0.1 ~ 100 μ m の紫外線吸収膜と、を有する。

【0020】

ここで、光学基板とは表裏 1 対の主表面を有する透明な板状体を意味し、該板状体は湾曲していてもよく、その厚さも必ずしも一定である必要は無い。“少なくとも一方の主表面の表層部が、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される光学基板”として好適に使用できるものとしては、含浸法、練り込み法或いはコーティング法で製造されるフォトクロミックプラスチックレンズ、ガラス等の透明基材にコーティング法と同様にしてフォトクロミック性を付与した基材が例示される。

【0021】

含浸法で製造されるフォトクロミックプラスチックレンズとしては、例えば米国特許第5739243号明細書（前記特許文献1）に開示されているものが好適に使用できる。また、練り込み法で製造されるフォトクロミックプラスチックレンズとしては、国際公開第01/05854号パンフレット（前記特許文献2）に開示されている硬化性組成物に開示されている「A）単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウェル硬度が40以下である重合性単量体、B）単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウェル硬度が60以上である3官能以上の多官能性重合体、C）単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウェル硬度が60以上である2官能性重合性単量体、及びフォトクロミック化合物を含んでなり、硬化体の硬度が60以上であることを特徴とする硬化性組成物」を硬化させて得られるものが好適に使用できる。また、コーティング法で製造されるフォトクロミックプラスチックレンズ或いはガラス等の透明基材にコーティング法と同様にしてフォトクロミック性を付与した基材としては、通常の（フォトクロミック性を有しない）プラスチックレンズ基材或いはガラス等の透明性基材の表面に国際公開第03/011967号パンフレットに開示されている「シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体、アミン化合物およびフォトクロミック化合物を夫々特定量含有してなる硬化性組成物」或いは該硬化性組成物からアミン化合物を除いた硬化性組成物からなるコーティング剤を施用してフォトクロミックコート層を形成したものが好適に使用できる。

【0022】

また、フォトクロミック化合物としては、これら硬化性組成物において使用することができると思われるフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、クロメン化合物等の公知のフォトクロミック化合物が制限無く使用することができる。

【0023】

上記のフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物およびクロメン化合物としては、例えば特開平2-28154号公報、特開昭62-288830号公報、WO94/22850号明細書、WO96/14596号明細書などに記載されている化合物が好適に使用できる。また、優れたフォトクロミック性を有する化合物として、特開2001-114775号、特開2001-031670号、特開2001-011067号、特開2001-011066号、特開2000-347346号、特開2000-344762号、特開2000-344761号、特開2000-327676号、特開2000-327675号、特開2000-256347号、特開2000-229976号、特開2000-229975号、特開2000-229974号、特開2000-229973号、特開2000-229972号、特開2000-219687号、特開2000-219686号、特開2000-219685号、特開平11-322739号、特開平11-286484号、特開平11-279171号、特開平10-298176号、特開平09-218301号、特開平09-124645号、特開平08-295690号、特開平08-176139号、特開平08-157467号等に記載された化合物も好適に使用することができる。

【0024】

これらフォトクロミック化合物の中でも、クロメン系フォトクロミック化合物は、フォトクロミック特性の耐久性が他のフォトクロミック化合物に比べ高く、さらに発色濃度および退色速度が他のフォトクロミック化合物に比べて良好であるため特に好適に使用することができる。その具体例として、国際公開01/60811号パンフレット、米国特許6340765号、米国特許6525194号記載の化合物を挙げることができる。

【0025】

これらフォトクロミック化合物は適切な発色色調を発現させるため、複数の種類のものを適宜混合して使用することができる。

【0026】

前記光学基板の少なくとも一方の主表面の表層部を構成する“フォトクロミック化合物が分散した樹脂”におけるフォトクロミック化合物の濃度は、良好な発色濃度が得られるという観点から0.002~20重量%の範囲であるのが好適である。初期着色（光未照射状態での着色を言う）が低く良好な発色濃度が実現されるという観点から、前記基材が練り込み法で製造されるフォトクロミックプラスチックレンズのように基材全体がフォトクロミック化合物の分散した樹脂で構成されるものである場合には、フォトクロミック化

合物の含有量は0.01～1重量%の範囲が特に好ましい。また、コーティング法で得られるフォトクロミックプラスチックレンズのように例えば厚さ10～100 μ mの表層部分のみがフォトクロミック化合物の分散した樹脂で構成されるものである場合には、同様の理由から該表層部におけるフォトクロミック化合物の含有量は0.1～15重量%の範囲であるのが特に好ましい。

【0027】

また、上記基材の“フォトクロミック化合物が分散した樹脂”部分には、その黄変防止や成形性の向上、さらにはフォトクロミック化合物を添加時のフォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上等のために、界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料、可塑剤等の添加剤が含まれていてもよい。

【0028】

界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系の何れも使用できるが、ラジカル重合性単量体への溶解性からノニオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。好適に使用できるノニオン系界面活性剤を具体的に挙げると、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール・フィトスタノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油・硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン・ラノリンアルコール・ミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン・脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、単鎖ポリオキシエチレンアルキルエーテルシリコン鎖（ポリアルキルシロキサンユニット）を疎水基とする界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有のエステル系オリゴマーやパーフルオロアルキル基含有アルキレンオキサイド付加物、フッ素系脂肪族系ポリマーエステル等を挙げることができる。界面活性剤の使用に当たっては、2種以上を混合して使用してもよい。界面活性剤の添加量は、前記樹脂部全体の重量を100重量部としたときに0.001～20重量部の範囲とするのが好ましい。

【0029】

また、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール酸化防止剤、フェノール系ラジカル補足剤、イオウ系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物等を好適に使用できる。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤は、2種以上を混合して使用しても良い。さらにこれらの非重合性化合物の使用に当たっては、界面活性剤と酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤を併用して使用しても良い。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤の添加量は、前記樹脂部全体の重量を100重量部としたときにそれぞれ0.001～20重量部の範囲とするのが好ましい。

【0030】

これら安定剤の中でも、特に有用な安定剤として、ヒンダードアミン光安定剤を使用するのが好適である。その中でも、フォトクロミック化合物の劣化防止効果が高いことから、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、旭電化工業（株）製アデカスタブLA-52、LA-57、LA-62、LA-63、LA-67、LA-77、LA-82等を使用するのが特に好適である。これらヒンダードアミンの添加量としては、同様の基準で0.001～20重量部、特に0.1～10重量部の範囲とするのが好ましく、1～10重量部の範囲とするのが最も好適である。

【0031】

本発明の積層体における紫外線吸収膜は、その360nmの光線透過率が50%以上で

あり且つ 320 nm 以下の光線透過率が 10 % 以下である厚さ 0.1 ~ 100 μ m の膜である必要がある。該膜の 360 nm での光線透過率が 50 % を下回るときは、フォトクロミック化合物の発色濃度の低下を生じるため好ましくない。また 320 nm 以下の光線透過率が 10 % を超えるときは、十分な耐久性向上が得られない。また、該膜の厚さが 0.1 μ m 未満のときは十分な耐久性向上硬化が得られず、100 μ m を超えるときは均一な厚さの膜を得るのが困難であるため積層体全体の光学特性が低下し易い。フォトクロミック化合物の耐久性向上と発色濃度を両立するという観点では、360 nm の光線透過率が 55 % 以上であり且つ 320 nm 以下の光線透過率が 5 % 以下なる光線透過率が好ましく、さらには 350 nm の光線透過率が 60 % 以上であり且つ 320 nm 以下の光線透過率が 3 % 以下であるのが好ましい。また膜厚は、膜の耐久性、光学特性等を考慮すると、0.5 ~ 30 μ m であるのが好ましい。さらに、該紫外線吸収膜中には、目視で確認できる紫外線吸収剤の析出物などの不透明な異物が存在しないことが好ましい。

【0032】

なお、紫外線吸収膜の光線透過特性は、石英ガラス上に同一組成で同一の厚さの紫外線吸収膜を形成し、各波長における光透過率を測定することにより容易に確認することができる。

【0033】

上記紫外線吸収膜は、以下に示す方法により好適に形成することができる。即ち、(a) 無機系の紫外線吸収剤からなるコロイド粒子、又は無機系の紫外線吸収剤を成分として含むコロイド粒子を含有するハードコート液を基板表面に塗布し、硬化させる方法；(b) 320 nm 以下の波長の紫外線を選択的に吸収する紫外線吸収剤を含有し、透明な硬化体を与える重合性単量体成分を主成分とする硬化性組成物からなるコーティング剤を基板表面に塗布し、硬化させる方法、(c) 紫外線吸収剤を基板表面に膜厚が 1 μ m を超えないようにして蒸着する方法等により好適に形成することができる。また、これらの方法を組み合わせて複数の層からなる紫外線吸収膜としてもよい。

【0034】

上記 (a) の方法で使用するハードコート液としては、無機系の紫外線吸収剤からなるコロイド粒子、又は無機系の紫外線吸収剤を成分として含むコロイド粒子を含むものであれば特に限定されず、従来のハードコート液にこれらコロイド粒子を添加したもの、或いは従来のハードコート液において通常使用されている無機酸化物コロイド粒子に代えて無機酸化物系の紫外線吸収剤からなるコロイド粒子、又は該無機酸化物系の紫外線吸収剤を成分として含む無機酸化物コロイド粒子を使用したものが好適に使用できる。

【0035】

ここで、無機系の紫外線吸収剤とは、紫外線吸収作用を有する無機化合物を意味し、こ紫外線吸収剤又は紫外線安定剤として使用可能な無機化合物が特に制限なく使用できる。好適に使用できる無機系の紫外線吸収剤としては、例えば、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、これら金属酸化物を含む複合酸化物を挙げることができる。これらの中でも着色を有さない点から、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウムおよびこれら金属酸化物を含む複合酸化物を使用するのが好ましく、酸化チタンを含む複合金属酸化物、具体的には酸化チタン／酸化ジルコニウム／酸化スズ系複合金属酸化物、酸化チタン／酸化ジルコニウム／酸化珪素系複合金属酸化物を使用するのが最も好ましい。このような金属酸化物又は複合酸化物のコロイド粒子は、所謂ゾルゲル法により調製可能であり、またこのようなコロイド粒子を含むゾルも工業的に又は試薬として入手可能である。上記無機酸化物系の紫外線吸収剤からなるコロイド粒子の含有量は、硬化膜の光透過特性（紫外線吸収特性）が上記範囲となるように適宜決定すればよいが、硬化膜（ハードコート膜）としたときの重量基準（固形分濃度）で 30 ~ 90 重量%、特に 40 ~ 85 重量%とするのが好適である。なお、上記コロイド粒子は 1 種だけではなく、2 種以上を混合して使用してもよく、さらに従来のハードコート液で使用されるコロイダルシリカ等の他の無機酸化物コロイド粒子と併用してもよい。

【0036】

上記(a)の方法で使用するハードコート液における他の成分は、従来のハードコート液と特に変わる点はなく、このような成分としては、シランカップリング剤、有機溶媒、レベリング剤、酸、過酸化物、アセチルアセトナート等の硬化触媒等を挙げることができる。

【0037】

シランカップリング剤としては、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアルコキシシラン、アリルトリアルコキシシラン、 γ -グリシドオキシプロピルトリアルコキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアルコキシシラン、 γ -アミノプロピルトリアルコキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロピルトリアルコキシシラン、テトラアセトキシシラン等が好適に使用でき、酸としては塩酸等の鉱酸が好適に使用できる。また、有機溶媒としては、メタノール、イソプロパノール、*t*-ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジオキサンを使用するのが好適に使用でき、またレベリング剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等を挙げることができる。触媒としては過塩素酸、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸マグネシウム等の過塩素酸類、Cu(II)、Zn(II)、Co(II)、Ni(II)、Be(II)、Ce(III)、Ta(III)、Ti(III)、Mn(III)、La(III)、Cr(III)、V(III)、Co(III)、Fe(III)、Al(III)、Ce(IV)、Zr(IV)、V(IV)等を中心原子とするアセチルアセトナート、アミン、グリシン等のアミノ酸、ルイス酸、有機金属塩が好適に使用できる。これら成分の含有割合も従来のハードコート液と特に変わる点はなく、シランカップリング剤の含有量は硬化したときの重量換算で固形分濃度として10~25重量%であり、酸の含有量はシランカップリング剤1モルに対して1~10ミリモルであり、有機溶媒の含量は、コーティング組成物の100重量%に対し、40~90重量%であり、レベリング剤の含有量は、コーティング組成物100重量%に対し、0.01~3質量%触媒の含有量は固形分濃度に対し、0.1~3重量%である。また、該ハードコート液には、一般に、前記ゾルの成分(コロイド粒子の分散媒)としてメタノール等の有機溶媒が含まれる。

【0038】

また、前記(b)の方法で使用するコーティング剤としては、透明な硬化体を与える重合性単量体成分(モノマー成分)に320nm以下の波長の紫外線を選択的に吸収する紫外線吸収剤を添加したものが好適に使用できる。上記の紫外線吸収剤としては、無機系のものとしては上記(a)のハードコート液のところで説明したものが使用でき、有機系のものとしてベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系、シアノアクリレート系、ヒドロキシベンゾエート系、ベンゾオキサジノン系およびトリアジン系等が使用できる。なお、これら紫外線吸収剤は1種だけではなく、2種以上を混合して使用してもよい。均一な溶液が得られ取扱いが容易であるという理由から紫外線吸収剤としては有機系のものを使用するのが好適である。上記した有機系紫外線吸収剤の中でも、340nm以下の短波長紫外域に極大吸収特性を有する紫外線吸収剤を使用するのが好ましく、フォトクロミック化合物の発色濃度を低下させ難いという理由からシアノアクリレート系、サリチル酸エステル系、ヒドロキシベンゾエート系およびベンゾフェノン系のものを使用するのが特に好ましい。該コーティング剤において好適に使用できる紫外線吸収剤を具体的に示せば、エチルー2-シアノー3,3-ジフェニルアクリレート、*p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル-4'-ヒドロキシベンゾエート、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール

ル等を挙げることができる。これら紫外線吸収剤の濃度はコーティング剤の総重量を基準として0.1～10重量%の範囲であるのが好ましい。

【0039】

該コーティング剤で使用するモノマー成分としては、単官能あるいは多官能（メタ）アクリレート化合物、単官能あるいは多官能ビニル化合物、単官能あるいは多官能エポキシ化合物、多官能ウレタン（ポリイソシアネート）化合物、単官能あるいは多官能ヒドロキシ化合物、多官能シランカップリング剤等、透明性硬化体を与えることが知られているの公知のラジカル重合性単量体（モノマー）及びこれらモノマーの混合物が特に制限無く使用できる。好適に使用できるモノマーを具体的に例示すると、以下のモノマーを挙げることができる。

【0040】

1) 単官能あるいは多官能（メタ）アクリレート化合物、ビニル化合物

トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ウレタンオリゴマーテトラアクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサメタクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート、ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、グリシジルメタクリレート、平均分子量776の2, 2-ビス（4-アクリロイルオキシポリエチレングリコールフェニル）プロパン、平均分子量475のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンダイマー、ジアリルフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等。

【0041】

2) 単官能あるいは多官能エポキシモノマー

1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビス-2, 2-ヒドロキシシクロヘキシルプロパンジグリシジルエーテル等。

【0042】

3) 多官能ウレタン（ポリイソシアネート）化合物

トリレンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート化合物；トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシナネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート等の脂肪族イソシアネート化合物と活性水素を有する化合物とをイソシアネート基が残るような仕込み比で種々の方法で結合させたポリイソシアネート化合物またはポリイソシアネートオリゴマー化合物。

【0043】

4) 単官能あるいは多官能ヒドロキシ化合物

エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1,

4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレングリコール類；ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類；ポリ（ジエチレンアジペート）、ポリ（テトラメチレンアジペート）、ポリ（ヘキサメチレンアジペート）、ポリ（ネオペンチレンアジペート）などのポリ（アルキレンアジペート）類；ポリ-ε-カプロラクトン、ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリールなどのポリカプロラクトン類；ポリ（1, 4-ブタンジエン）グリコール、ポリ（1, 2-ブタンジエン）グリコールなどのポリブタジエングリコール類；ポリ（ヘキサメチレンカーボネート）などのポリ（アルキレンカーボネート）類；ポリエステルポリオール類；1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオールなどの3個以上のヒドロキシ基を含有するポリオール類；シリコンポリオール等。

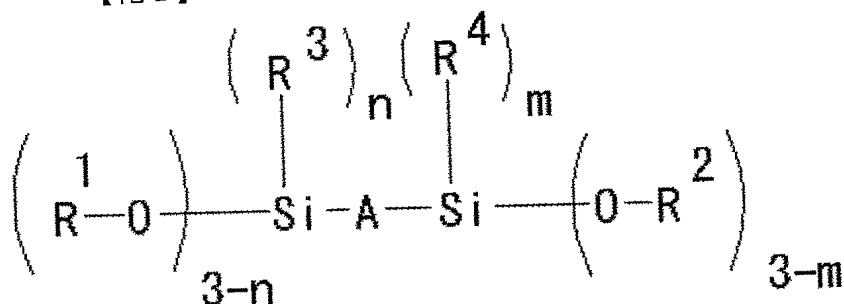
【0044】

5) 多官能シランカップリング剤

下記式

【0045】

【化1】



【0046】

(ただし式中、Aは主鎖が直鎖状に少なくとも4個以上の原子からなる2価の炭化水素基、 R^1 および R^2 は同一または異種のアルキル基またはアルコキシアルキル基、mまたはnは0または1である。)で示されるジシラン化合物等。

【0047】

また、前記(b)の方法で使用するコーティング剤は、更に硬化触媒を含有しているのが好適である。硬化触媒としては、熱重合硬化触媒、光重合硬化触媒等公知の触媒が何ら制限なく使用できる。熱重合触媒としては、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；t-ブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、サノエート、t-ブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート類；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カーボニトリル)等のアゾ化合物等のラジカル重合開始剤が挙げられ、該ラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、硬化性組成物の種類や組成によって異なり、一概に限定できないが、一般には、全ラジカル重合性単量体100重量部に対して0.01~10重量部の範囲で用いるのが好適である。さらに、ラジカル重合開始剤以外の硬化触媒としては、各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは、各種有機ケイ素樹脂硬化剤等が使用できる。これらの触媒の具体例としては、各種の有機酸及びそれらの酸無水物、三級アミン化合物などの窒素含有有機化合物、有機錫化合物、有機亜鉛化合物などの各種金属錯化合物あるいは金属アル

コキシド、さらにアルカリ金属の有機カルボン酸塩、炭酸塩等の各種塩が挙げられる。その際の添加量としては、硬化性組成物の合計重量（樹脂成分の重量）を基準として0.1～5重量%、特に0.5～2重量%であるのが好適である。

【0048】

光重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾフェノール、アエトフェノン4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-イソプロピルチオオキサントン、アシルフォスフィンオキサイド、ジアシルフォスフィンオキサイド等が挙げられ、これら光重合開始剤は、全ラジカル重合性単量体100重量部に対して0.001～5重量部の範囲で用いるのが好ましい。

【0049】

更に該コーティング剤は、必要に応じて希釈用の有機溶媒、紫外線吸収剤以外の安定剤等を含んでいてもよい。有機溶媒としてはモノマー成分及び各種添加剤を溶解するものであれば特に限定されず、例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル等が使用できる。また、その他の安定剤としてはヒンダードアミン系光安定剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、含硫黄系2次酸化防止剤、含リン系2次酸化防止剤、ニッケル系一重項酸素消光剤等を挙げることができる。

【0050】

前記(a)及び(b)の方法で夫々用いるコート液及びコーティング剤（以下、単にコート液ともいう）を基板に塗布する方法は特に限定されず、スピンコート、ディッピング、スピンドIPPING等の方法が適用できる。紫外線吸収膜の厚さはスピンコートにおける回転数、コート液の粘度等を調整することにより制御することができる。なお、これらコート液の塗布に先立ち、紫外線吸収膜と基板との密着性を向上させるために基板表面を前処理するのが好適である。前処理としては、塩基性水溶液又は酸性水溶液による化学的処理、研磨剤を用いた研磨処理、大気圧プラズマ及び低圧プラズマ等を用いたプラズマ処理、コロナ放電処理、またはUVオゾン処理等を挙げることができる。また、前処理としてプライマー処理を行なうことも密着性の観点から好ましい。プライマー処理を行なう場合には、必要に応じて上記のような表面処理を行なった後、ウレタン系プライマーに代表される各種プライマー、好適には湿気硬化型のウレタン系プライマーを基板表面に塗布し硬化させればよい。

【0051】

これら方法で得られたコート液は、コート液が前記ハードコート液である場合には、加熱により縮合させることにより塗膜を硬化させ、紫外線吸収膜が形成される。また、コート液が前記コーティング剤である場合には、熱重合及び／又は熱重合により塗膜を硬化させ、紫外線吸収膜が形成される。このとき、熱重合させる場合は、一般的には40～200℃の温度で5分～30時間加熱ればよい。また光重合させるときは、窒素等のイナートな雰囲気にて、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、無電極放電光源DまたはVバルブ等を光源とし、10～200mW/cm²の光線強度で1秒～30分照射すればよい。

【0052】

なお、これらコート液を用いる場合、基材にコート液を直接塗布するのではなく、別途紫外線吸収膜を調製し、得られた膜を基材上に接着剤等を用いて接着してもよい。

【0053】

また、前記(c)の方法で紫外線吸収膜を形成する場合には、紫外線吸収剤をCVD、PVDあるいはスパッタリング等の真空蒸着技術を用いて蒸着すればよい。蒸着膜の厚さが1μm以下であれば、このような方法で得た膜も本発明で規定する条件を満足する紫外線吸収膜となる。なお、この方法を適用する場合には、蒸着膜との密着性を向上させるために予め基材表面に、プライマー層としてハードコート膜を形成しておくのが好ましい。

【0054】

本発明の積層体は、そのままフォトクロミック光学物品として使用することが可能であるが、紫外線吸収膜が前記(a)の方法で形成されたものでない場合には、紫外線吸収膜をハードコート材で被覆することが好ましい。ハードコート膜で被覆することにより、表面の耐擦傷性を向上させることができる。当該ハードコート膜としては公知のものがなんら制限なく使用でき、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート液や、有機高分子体を主成分とするハードコート液を用いて形成できる。さらに、本発明の積層体の表面もしくは更にハードコート材で被覆した表面に SiO_2 等の金属酸化物から成る薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工及び2次処理を施すことも可能である。

【0055】

以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0056】

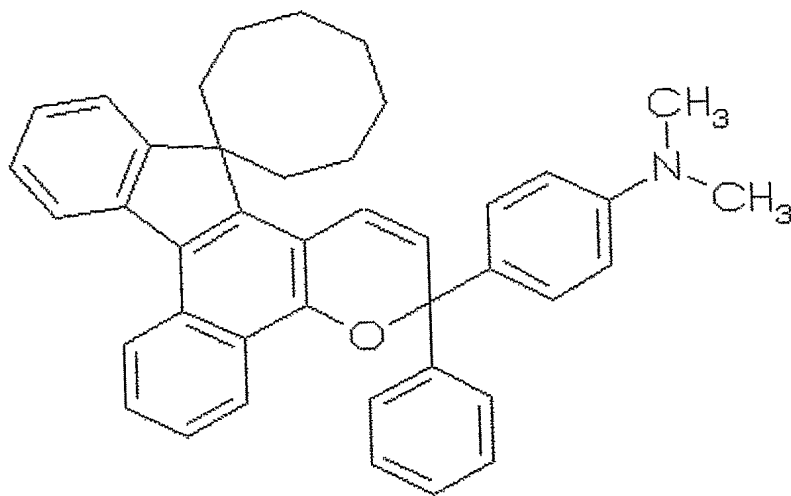
実施例1

(1) 少なくとも一方の主表面の表層部が、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で構成される光学基板の作製

レンズ基板としてCR39(アリル樹脂プラスチックレンズ;屈折率=1.50)を用いた。このレンズ基板をアセトンで十分に脱脂し、プライマーとして竹林化学工業株式会社製湿気硬化型プライマー『プライマーPFR4』と酢酸エチルを重量比で9:1となるように調合し、窒素雰囲気下で均一になるまで充分に攪拌して用いたものをMIKASA製スピンコーター1H-DX2を用いて、スピンコートした。これを室温にて、20分で硬化してプライマー層を有するレンズ基板を作成した。また、フォトクロミック重合性組成物(フォトクロミックコート液)を次のような方法により調製した。即ち、ラジカル重合性単量体である2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン/ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量532)/トリメチロールプロパントリメタクリレート/ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート(ダイセルユーシービー社、EB-1830)/グリシジルメタクリレートをそれぞれ50重量部/15重量部/15重量部/10重量部/10重量部の配合割合で配合した。このラジカル重合性単量体の混合物100重量部に対して下記式

【0057】

【化2】

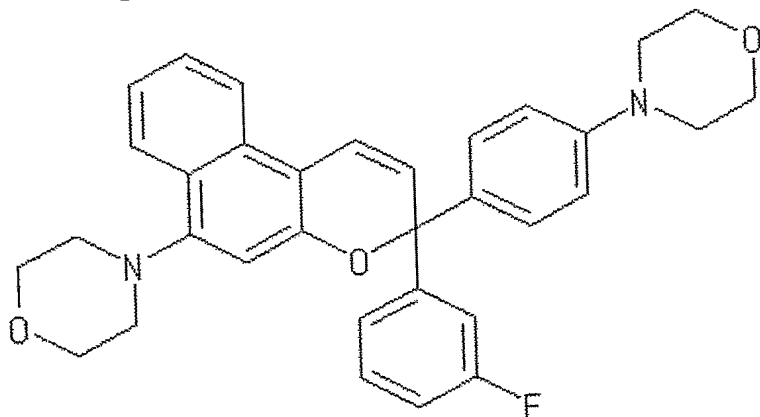


【0058】

で示される構造を持つフォトクロミック化合物を2.35重量部

【0059】

【化3】

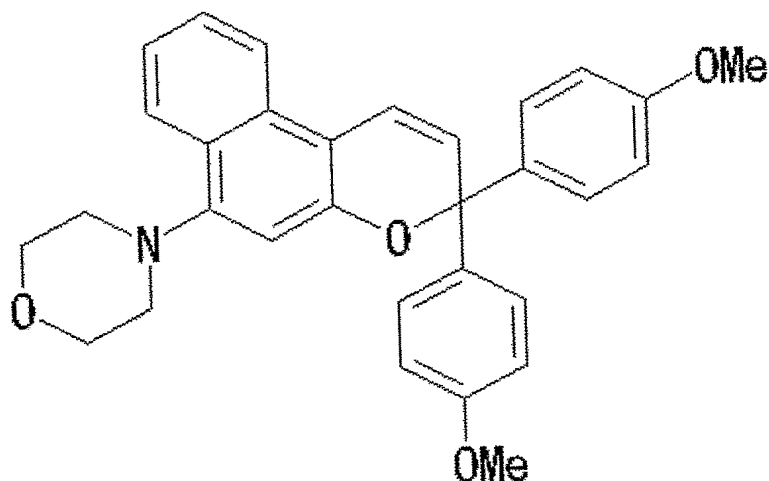


【0060】

で示される構造を持つフォトクロミック化合物を0.2重量部

【0061】

【化4】



【0062】

で示される構造を持つフォトクロミック化合物を1.6重量部加え、十分に混合した後に、重合開始剤である1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとビス(2,6-ジメトキシベンゾイル-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド)の混合物(重量比:3対1)を0.5重量部、安定剤であるビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートを5重量部、シランカップリング剤であるγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを7重量部添加し、十分に混合することにより調製した。

【0063】

続いて上記方法で得られたフォトクロミックコート液の約2gをMIKASA製スピナー1H-DX2を用いて、レンズ基板の表面にスピコートした。この表面がコートされたレンズを窒素ガス雰囲気中で出力120mW/cm²のメタルハライドランプを用いて、3分間照射し、塗膜を硬化させた後にさらに110℃の恒温器にて1時間加熱処理を行うことにより表面にフォトクロミックコート層を有する基板を得た。なお、得られたフォトクロミックコート層の膜厚は40μmであった。

【0064】

(2) 紫外線吸収膜の作成

γ-グリシドオキシプロピルトリアルコキシシラン(GTS) 9.15g、t-ブチルアルコール(TBA) 5.6g、ジアセトンアルコール(DAA) 2.8g、日本ユニカ

一株株式会社製レベリング剤「L7001」0.025 g、を混合後、0.05 N塩酸水溶液2.09 gを攪拌しながら滴下し、4時間攪拌した。この液にアルミウムアセチルアセトナート ($\text{Al}(\text{AcAc})_3$) 0.094 g、イソプロピルアルコール (IPA) 2.8 g、エチレングリコールイソプロピルエーテル (EGiPE) 2.8 gを加え、30分攪拌した。この液にメタノール分散酸化チタン/酸化ジルコニウム/酸化珪素複合金属酸化物微粒子ゾル (重量比: 65/5/30、固形分濃度30重量%) 25.07 gを添加し、室温にて一晩攪拌した。翌日0.5ミクロンのフィルターでこの溶液を濾過し、塗布液とした。

【0065】

この塗布液4 gを、先に作成した基板のフォトリソミックコート層の上に、前述と同様のスピンコーターを用いて塗布した。スピンコート条件は650 rpm、15秒で行った。スピンコート後、70℃で15分予備乾燥した後、120℃で1時間本硬化を行い、紫外線吸収膜を有する積層体 (以下、フォトリソミック積層体ともいう。)を得た。なお、このとき得られた紫外線吸収膜の厚みは2ミクロンであった。表1に塗布液の組成を記した。

【0066】

(3) 紫外線吸収特性の評価

前述の紫外線吸収膜用に調製した塗布液を、石英ガラス上に同様の条件でスピンコート、硬化させて同一膜厚の硬化膜を得た。得られた硬化膜の紫外線吸収特性を評価した。360 nmの光線透過率は74%で、320 nmの光線透過率は1%であった。結果を表2に示した。

【0067】

(4) フォトリソミック特性の評価

得られたフォトリソミック積層体のフォトリソミック特性を、以下の方法で各項目を評価した。結果を表2に示した。

【0068】

(4-1) 発色濃度 A_0 (Abs.): 得られたフォトリソミック積層体に、浜松ホトニクス製のキセノンランプ L-2480 (300 W) SHL-100 をエアロマスフィルター (コーニング社製) を介して $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、重合体表面でのビーム強度 $365 \text{ nm} = 2.4 \text{ mW/cm}^2$, $245 \text{ nm} = 24 \mu\text{W/cm}^2$ で120秒間照射して発色させ、このときの最大吸収波長の吸光度を (株) 大塚電子工業製の分光光度計 (瞬間マルチチャンネルフォトディテクター MCPD1000) により求め、発色濃度を下記の方法で求めた。

【0069】

120秒間照射した後の、590 nmにおける吸光度 $\{\epsilon(120)\}$ と、照射していない状態の硬化体の該波長における吸光度 $\{\epsilon(0)\}$ との差 $\{A_0 = \epsilon(120) - \epsilon(0)\}$ を求めこれを発色濃度とした。この値が高いほどフォトリソミック性が優れているといえる。

【0070】

(4-2) 耐久性: 照射による発色の耐久性を評価するために次の劣化促進試験を行った。すなわち、得られたフォトリソコーティング層を有すレンズをスガ試験器 (株) 製キセノンウェザーメーター X25 により50時間促進劣化させた。その後、前記発色濃度の評価を試験の前後で行い、試験前の発色濃度 (A_0) および試験後の発色濃度 (A_{50}) を測定し、 $\{(A_{50}/A_0) \times 100\}$ の値を残存率 (%) とし、発色の耐久性の指標とした。残存率が高いほど発色の耐久性が高い。

【0071】

(4-3) 黄色さ (YI): レンズ試料の発色前の黄色さを、劣化促進前 (YI0) 後 (YI50) において、スガ試験機 (株) 製の色差計 (SM-4) を用いて測定した。劣化前後の黄変度 ($\Delta YI = YI50 - YI0$) も評価した。なお YI 値が高いほど、黄色さが強く、 ΔYI 値が大きいほど、劣化前後での黄変度が大きいことを示す。

【0072】

実施例 2 および 3

表 1 に示した紫外線吸収膜組成に変更した以外は実施例 1 と同様にして積層体を製造し、そのフォトリソミック特性を測定すると共に紫外線吸収膜の紫外線吸収特性を測定した。その結果を表 2 及び 3 に示した。

【0073】

実施例 4

実施例 1 において、紫外線吸収膜の作成方法を下記 (2') に示す方法に変更した他は実施例 1 と同様にして積層体を作成し、その評価を行なった。紫外線吸収膜の紫外線特性を表 2 に、積層体のフォトリソミック特性を表 3 に示した。

【0074】

(2') 紫外線吸収膜の作成

SCL International 社製ハードコート液 (製品名: 160-74NT、酸化チタン含有のハードコート液で、ハードコート液の固形分濃度は約 33% であり、ハードコート膜の屈折率はカタログ値で 1.60) 4g を、先に作成した基材のフォトリソミックコート層の上に、前述と同様のスピンコーターを用いて塗布した。スピンコート条件は 600rpm、10 秒で行った。スピンコート後、70℃で 15 分予備乾燥した後、120℃で 1 時間本硬化を行い、フォトリソミック積層体を得た。なお、このとき得られた紫外線吸収膜の厚みは 4.8 μm であった。

【0075】

比較例 1

紫外線吸収膜を形成する際に使用するゾルをメタノール分散酸化チタン/酸化ジルコニウム/酸化珪素複合金属酸化物微粒子ゾル (重量比: 20/5/75、固形分濃度 30 重量%) に変えた他は実施例 1 と同様にしてフォトリソミック積層体を製造し、そのフォトリソミック特性を測定すると共に紫外線吸収膜の紫外線吸収特性を測定した。その結果を表 3 に示した。

【0076】

比較例 2

紫外線吸収膜を形成しない他は実施例 1 と同様にしてフォトリソミック積層体を製造し、そのフォトリソミック特性を測定した。その結果を表 3 に示した。

【0077】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
L7001	0.025	0.025	0.025	0.025
TBA	5.6	6	3.6	5.6
DAA	2.8	3	1.8	2.8
GTS	9.15	12.8	5.5	9.15
0.05N-HCl	2.09	2.93	1.26	2.09
複合金属酸化物ゾル分散液 (酸化チタン 65%)	25.07	15.04	35.09	
複合金属酸化物ゾル分散液 (酸化チタン 20%)				25.07
Al (AcAc) 3	0.094	0.094	0.094	0.094
IPA	2.8	3	1.8	2.8
EGiPE	2.8	3	1.8	2.8
MeOH		4.5		

単位: g

【0078】

【表2】

	360nmの光線透過率(%)	320nmの光線透過率(%)
実施例1	74	1
実施例2	82	5
実施例3	65	0
実施例4	80	2
比較例1	86	35
比較例2	100	100

【0079】

【表3】

	フェードメーター照射時間(hr)					
	0		50			
	YI0	A0	YI50	ΔYI	A50	残存率(%)
実施例1	5.5	0.73	10.8	5.3	0.67	92
実施例2	5.7	0.75	12.2	6.5	0.69	92
実施例3	5.7	0.7	10.3	4.6	0.66	94
実施例4	6.0	0.80	8.2	1.2	0.70	88
比較例1	6.1	0.73	13.9	7.8	0.59	82
比較例2	3.4	0.88	13.6	10.2	0.64	73

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フォトクロミックレンズ等の光学物品として好適に使用できる、フォトクロミック化合物を分散した樹脂からなる表層部を有する光学基板の耐久性を向上させる方法を提供し、長期間使用したときでも、黄変やフォトクロミック特性の低下が起こり難いフォトクロミック性基板を提供する。

【解決手段】 フォトクロミック化合物を分散した樹脂からなる表層部を有する光学基板の当該表層部表面を、360 nmの光線透過率が50%以上であり且つ320 nm以下の光線透過率が10%以下である厚さ0.1～100 μ mの紫外線吸収膜で被覆する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 2 6 5 4 2 4
受付番号	5 0 4 0 1 5 5 1 5 0 0
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 6 年 9 月 1 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 9月13日

特願 2 0 0 4 - 2 6 5 4 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 8 2]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

2 0 0 3 年 4 月 2 3 日
住所変更
山口県周南市御影町 1 番 1 号
株式会社トクヤマ